

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТАХ

А.Г.Широкова, О.В.Корякова, Л.Н.Баженова*, С.П.Яценко
Институт химии твердого тела УрО РАН
* Институт органического синтеза УрО РАН
620219, ГСП-147, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20

Поступила в редакцию 30 июля 2001 г.

Синтезированы твердые экстрагенты (ТВЭКСы) содержащие ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и ее смесь с дибензо-18-краун 6 (ДБ18К6). Изучена экстракция этими ТВЭК-Сами скандия из раствора серной кислоты 6 моль/л.

Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что при синтезе ТВЭКС-Д2ЭГФК меняется конформация Д2ЭГФК за счет уменьшения содержания воды без возникновения химических связей между экстрагентом и полимерной матрицей. Сделан вывод о катионообменном механизме извлечения скандия ТВЭКС-Д2ЭГФК. В ТВЭКС-ДБ18К6/Д2ЭГФК установлено взаимодействие краун-эфира с фосфорорганическим соединением, приводящее к антисинергетному эффекту при экстракции.

Широкова Алла Геннадьевна – старший научный сотрудник лаборатории соединений рассеянных элементов Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химический наук.

Область научных интересов: органическая химия, координационная химия.

Автор 50 публикаций.

Корякова Ольга Васильевна – кандидат химических наук, научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН.

Область научных интересов: инфракрасная спектроскопия органических и неорганических соединений.

Автор более 110 научных публикаций в отечественных и международных изданиях.

Яценко Сергей Павлович – заведующий

лабораторией соединений рассеянных элементов Института химии твердого тела УрО РАН, доктор химический наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники РФ.

Область научных интересов: физическая химия растворов, неорганическая химия.

Автор более 10 патентов и авторских свидетельств и более 600 публикаций.

Баженова Людмила Николаевна – руководитель группы элементного анализа Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химический наук, старший научный сотрудник.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений, метрологические проблемы количественного химического анализа.

Автор более 60 публикаций.

Важнейшей научной и практической задачей в настоящее время является поиск высокоэффективных экстрагентов. Без знания механизма процесса, благодаря которому наиболее полным образом достигается разделение, концентрирование или извлечение вещества, невозможно отыскание оптимального пути при осуществлении этого поиска. Определенным достижением в ре-

шении данной проблемы можно считать применение твердых экстрагентов (ТВЭКСов), обладающих улучшенными кинетическими характеристиками, способных экстрагировать металлы из высокоминерализованных пульп, пожаробезопасных, удобных при перевозке и хранении. Хотя синтез ТВЭКСов, представляющих собой полимерную матрицу, заполненную экстрагентом,

был осуществлен более 20 лет назад, до сих пор механизм экстракции ими металлов мало изучен. Наиболее информативными методами при исследовании этого процесса оказались ИК- и ЯМР-спектроскопия [1-7]. Для того, чтобы контролировать процесс извлечения металла ТВЭК-Сами и сделать заключение о строении образующихся при этом экстракционных комплексов, мы выбрали метод ИК-спектроскопии.

Спектры записывали на спектрофотометрах Specord IR-75 и Specord M-80 в области 4000-400 и 2000-700 см^{-1} , соответственно. Образцы для съемки спектров твердых веществ готовили в виде суспензии в вазелиновом масле, а жидкие экстрагенты исследовали в виде тонких слоев, зажатых между пластинами КВг.

Были сняты ИК-спектры для ТВЭКСов, содержащих дибензо-18-краун 6 (ТВЭКС-ДБ18К6 -I), ди-этилгексилфосфорную кислоту (ТВЭКС-Д2ЭГФК -II) и их смесь (ТВЭКС-ДБ18К6/Д2ЭГФК

- III) до и после экстракции ими скандия с концентрацией 0.08 г/л в 6 моль/л растворе H_2SO_4 .

ИК-спектры Д2ЭГФК и ТВЭКСа (II) приведены на рис. 1. Полоса 1235 см^{-1} в спектре Д2ЭГФК согласно [4] отнесена к валентным колебаниям фосфорильной группы $\text{P}=\text{O}$, а 1040 см^{-1} – к колебаниям ординарной связи $\text{P}-\text{O}$. Поглощение в более высокочастотной области 1590-1760 см^{-1} , 2030-2240 см^{-1} и 2500-2700 см^{-1} авторы [4] относят к колебаниям связи $\text{P}-\text{OH}$. Однако, Л.Беллами [8] указывает, что 1500-1760 см^{-1} – слишком высокая частота по сравнению с частотами, характерными для кислот, а колебания $\text{P}-\text{OH}$ связи должны проявляться вблизи 1000 см^{-1} . С другой стороны, по данным Цунделя [9], полосы вблизи 1700 см^{-1} отнесены к деформационным колебаниям гидратированного протона (H_3O^+ или H_5O_2^+), а широкие интенсивные полосы в области 2450-2800 см^{-1} и 2200-2300 см^{-1} – к валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ связей в этих группировках.

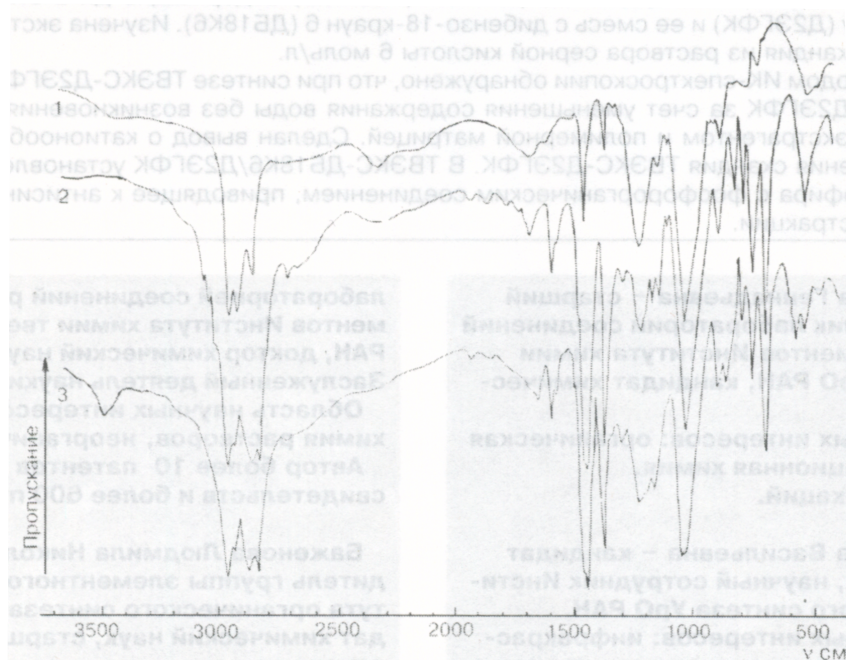
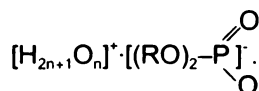


Рис.1. ИК-спектры: 1 – Д2ЭГФК; 2 – ТВЭКС-Д2ЭГФК; 3 – ТВЭКС-Д2ЭГФК после экстракции скандия

Поэтому указанные полосы, на наш взгляд, целесообразнее рассматривать как полосы группировок $[\text{H}_{2n+1}\text{O}_n]^+$, а Д2ЭГФК – в виде ионной пары



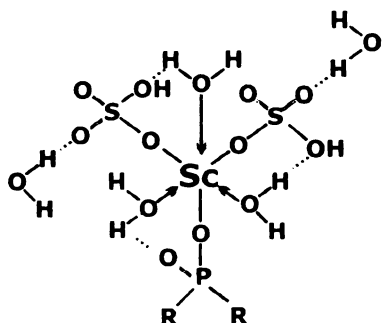
Кроме того, ИК-спектр свободной Д2ЭГФК указывает на присутствие молекулярной воды, которой соответствует поглощение 2800-3500 см^{-1} .

ИК-спектр (II) представляет собой практически суперпозицию спектров Д2ЭГФК и полимерной матрицы (рис. 1.2), но с небольшим смеще-

нием ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) частот $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ связей и уменьшением интенсивности поглощения в области 1590-1700 см^{-1} , 2000-2500 см^{-1} и 2600-3300 см^{-1} . Из этого следует, что кислота, распределяясь по порам сополимера, теряет значительное количество воды из своей гидратной оболочки. Необходимо отметить, что дегидратирующие свойства полимерной матрицы были также отмечены в сообщении [10].

После экстракции скандия (рис. 1.3.) обращает на себя внимание исчезновение поглощения иона оксония 2000-2500 см^{-1} и 1700 см^{-1} и появление

полос слабо связанной воды 3480 и 1650 см^{-1} . При этом сохраняется поглощение 2600-3150 см^{-1} , свидетельствующее о присутствии молекулярной воды с сильными водородными связями. Полосы $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ связей практически не изменяются. Это дает основание рассматривать механизм экстракции скандия Д2ЭГФК в ТВЭКСе как катионообменный. В спектре также обнаруживаются полосы 1150, 850, 710, 570 и 470 см^{-1} диссоциированной по первой ступени серной кислоты [11]. Таким образом, состав экстрагированного комплекса в ТВЭКСе можно представить в виде:



где $\text{R} = \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$

Следует отметить, что Д2ЭГФК по данным од-

них авторов экстрагирует скандий из сильноокислых растворов H_2SO_4 по сольватному механизму [12], по данным других – одновременно по сольватному и катионообменному [13]. ТВЭКС (II) осуществляет экстракцию по катионообменному механизму. Причиной этого могут быть как факторы, обусловленные ориентацией кислоты в порах сополимера и экранированием полимером центров $\text{P}=\text{O}$, так и частичная потеря гидратной оболочки.

В ИК-спектре ТВЭКСа (III) обращает на себя внимание неаддитивность полос, имеющих в спектрах ТВЭКСа (II) и ТВЭКСа, содержащего ДБ18К6 (рис.2.2). Это проявляется в смещении полосы $\text{P}=\text{O}$, вследствие чего она не обнаруживается на фоне $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$ групп, появлении полосы 1010 см^{-1} , значительном уменьшении интенсивностей полос 980 и 920 см^{-1} и характерного для комплексов ДБ18К6 расщепления полосы 730 см^{-1} . В области 1620-1660 см^{-1} и 2580-3500 см^{-1} имеется очень слабое поглощение, свидетельствующее о присутствии лишь следов воды. Следовательно, Д2ЭГФК образует комплекс с краун-эфиром, приводящий к искажениям ДБ18К6 за счет включения протона в полость макроцикла по типу комплексов «хозяин-гость».

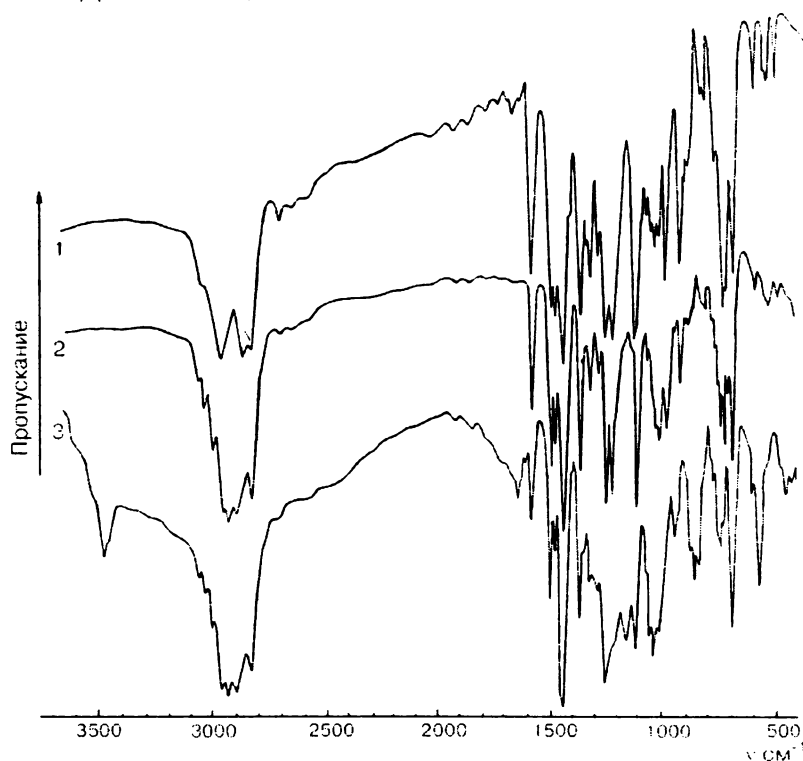


Рис.2. ИК-спектры: 1 – ТВЭКС-ДБ18К6; 2 – ТВЭКС-ДБ18К6/Д2ЭГФК; 3 – ТВЭКС-ДБ18К6/Д2ЭГФК после экстракции скандия

После экстракции металла ИК-спектр экстрагента значительно меняется (рис.2.3). Появляются интенсивные полосы 1150, 870, 845, 830, 555

см^{-1} и слабая 440 см^{-1} , которые можно считать признаком наличия бидентантного иона SO_4^{2-} . Полоса 1650 см^{-1} с уступом при 1730 см^{-1} и интен-

сивное широкое поглощение $2000-3650\text{ см}^{-1}$, на фоне которого проявляются максимумы при 2450 , 2560 см^{-1} и четкая полоса 3490 см^{-1} , свидетельствуют о наличии в системе как свободной, так и связанной воды и ионов оксония. Исчезает ряд полос, характерных для ДБ18К6: 1220 , 980 см^{-1} смещается максимум полосы 920 до 935 см^{-1} , а частота 1120 см^{-1} понижается до 1100 см^{-1} , уменьшается количество полос в области $1000-1100$ и $700-800\text{ см}^{-1}$. Эти изменения позволяют сделать вывод о повышенной симметрии краун-эфира. По-видимому, совместное включение протона и иона скандия в полость макроцикла повышает симметрию последнего [14]. Таким образом, протон Д2ЭГФК не участвует в экстракции, что и обуславливает антисинергетный эффект в ТВЭКСе (III). В первой координационной сфере Sc^{3+} также находятся ионы SO_4^{2-} или HSO_4^- . Это согласуется

с литературными данными [12], указывающими, что скандий в сильноокислых растворах находится в виде комплексного иона $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_n]^{3-n}$. Можно также предположить, что в системе присутствуют H_2SO_4 и вода, образующие ионы оксония, а также молекулярная вода.

Таким образом, с помощью ИК-спектрокопии была показана дегидратирующая роль полимерной матрицы, установлен катионообменный механизм извлечения скандия ТВЭКС-Д2ЭГФК и образования комплекса по типу «хозяин-гость» краун-эфира с ионами скандия при экстракции ТВЭКС-ДБ18К6. Сопоставление экстракционной характеристики и данных ИК-спектра (рис.2) позволило сделать вывод, что взаимодействие Д2ЭГФК с ДБ18К6 в полимере приводит к снижению экстракционной способности ТВЭКСа по отношению к металлу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б., Бодарацкий С.В. и др. // Коорд. химия. 1991. Т.17. Вып.4. С.561-657.
2. Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б., Бодарицкий С.В. и др. // Журнал неорг. химии. 1990. Т.35, № 9. С.2404-2408.
3. Коровин В.Ю., Пластун И.А., Погорелов Ю.Н. // Журнал неорг. химии. 1993. Т.38, № 11. С.1866-1869.
4. Коровин В.Ю., Погорелов Ю.Н. // Украинский хим. ж. 1994. Т.60, №9-10. С.695-699.
5. Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б., Погорелов Ю.Н., Бодарацкий С.В. // Коорд. химия. 1996. Т.22, №8. С.633-640.
6. Коровин В.Ю., Шестак Ю.Г. // Украинский хим. ж. 1996. Т.62, №5. С.22-26.
7. Рандаревич С.Б., Коровин В.Ю., Жукова Н.Г. и др. // ДАН СССР. 1990. Т.311, №3. С.659-663.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд. иностр. литер., 1963. 590 с.
9. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 400 с.
10. Евсеева Н.К., Туранов А.Н., Резник А.М. и др. // Журнал прикладной химии. 1997. Т.70, №9. С.1443-1447.
11. Смирнов А.Л. Технология сорбционного извлечения редких и сопутствующих металлов из сернокислых и щелочных растворов. Дисс. ... док. хим. Наук: Екатеринбург, 1998. 430 с.
12. Петрова В.А., Палант А.А., Резниченко В.А. // Журнал неорг. химии. 1993. Т.38, №8. С.1373.
13. Рандаревич С.Б., Соловьева Л.Г., Коровин В.Ю. и др. // Коорд. химия. 1989. Т.15, № 11. С.1581-1584.
14. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука. 1991. 390 с.
15. Бережко П.Г., Резник А.М., Коровин С.С. и др. // Журнал неорг. химии. 1973. Т.38, № 6. С.1650

* * * * *